



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61211342 A
 (43) Date of publication of application: 19.09.1986

(51) Int. Cl. C08J 3/12

(21) Application number: 60050651

(22) Date of filing: 15.03.1985

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: IJIMA HIDEKI

KAMIIDE KENJI

(54) PRODUCTION OF ULTRAFINE
 HIGH-MOLECULAR MATERIAL PARTICLE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ultrafine particle which is in the form of a true sphere and has the desired average particle size and particle size distribution, by subjecting a high-molecular material soln. to a microscopic phase separation by cooling, evaporation, etc., to separate it into an amorphous high-molecular material-rich phase particle and a high-molecular material-lean dispersion medium and recovering the former.

CONSTITUTION: A high-molecular material (e.g. cellulose linters) having an average degree of polymn. Dp of 500 or below is dissolved in a good solvent (e.g. cuprammonium soln.) in such a proportion as to give a high-molecular material soln. which has a concn. of 0.1wt% or above and a viscosity η of 10cp or below at 20°C and satisfies the relationship of the formula (wherein Dp is an average degree of polymn. and η is viscosity). The high-molecular material soln. is subjected to microscopic phase separation by cooling said soln., evaporating said good solvent from said soln., mixing said soln. with a non-solvent (e.g. ace-

tone) for said high-molecular compd. or a combination thereof to separate it into an amorphous high-molecular material-rich phase particle and a high-molecular material-lean dispersion medium. The high-molecular material-rich phase particle in the dispersed state is separated, recovered and spray-dried to obtain in the title ultrafine particle having an average particle size of 0.02W10 μ .

COPYRIGHT: (C)1986 JPO&Japio

EP M (730 / 408 2) (1 - 408 3)

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月19日

C 08 J 3/12

Z-8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高分子超微粒子の製法

⑯ 特 願 昭60-50651

⑰ 出 願 昭60(1985)3月15日

⑱ 発 明 者 飯 島 秀 樹 高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 上 出 健 二 高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

高分子超微粒子の製法

2. 特許請求の範囲

1. 高分子化合物とその良溶媒とからなり、
 20℃における粘度 η が10 cP以下である高分子溶液を調製し、その高分子溶液を冷却するか、もしくは、その高分子溶液から前記良溶媒を蒸発させるか、もしくは、その高分子溶液と前記高分子化合物の非溶媒とを混合するか、のいずれかの方法によって、または、それらの方法の任意の組合せによって、無定形の高分子濃厚相粒子と高分子稀薄相分散媒体とにミクロ相分離させ、前記の高分子濃厚相粒子を分散状態のまま分画し回収して、平均粒径0.02 μ m以上1.0 μ m以下の高分子超微粒子を製造する、高分子超微粒子の製法。

2. 高分子溶液の20℃における粘度 η と高分子化合物の平均重合度 D_p とが、後記式(1)を満たすものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

$$D_p \leq (750 / \log 2) (1 - \log \eta) \quad (1)$$

式中、 η は20℃における高分子溶液の粘度(cP)であり、 D_p は高分子化合物の平均重合度である。

3. 高分子化合物の平均重合度 D_p が500以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

4. 高分子溶液の濃度が0.1重量%以上である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の方法。

5. 高分子溶液に非溶媒を混合するに際し、高分子溶液中あるいは非溶媒中に界面活性剤を添加する特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の方法。

6. スプレードライ法により超微粒子を乾燥する特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高分子化合物よりなる超微粒子の製造方法に関する。本明細書において「超微粒子」

とは、形状がほぼ真球状であって、平均粒径が1.0 μm 以下の粒子をさす。また、本明細書において「高分子化合物」とは、分子量が1000以上で、主鎖が主として共有結合からできている化合物をさし、炭素原子以外の元素を主成分とする無機系高分子化合物は含まない。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

高分子化合物よりなる微粒子としては、これまで、ナイロン、ポリステレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系高分子化合物、天然セルロース、再生セルロースなどからなるものが知られている。これらの微粒子の平均粒径は、いわゆるラテックスと呼ばれるもの以外では、5.0 μm 以上である。

微粒子の製法には、物理的方法と化学的方法とがある。物理的方法は、原理的には微粒子の粉碎といえる。例えば機械力によりすりつぶす方法、粒子同士を衝突させて分裂させる方法、凍結割断

を考慮し、溶媒に溶解することができる高分子化合物からマイクロ相分離法により平均粒子径が0.02 μm 以上1.0 μm 以下の高分子超微粒子を製造する方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明方法におけるマイクロ相分離とは、高分子化合物とその良溶媒とからなる均一な一相系において、(1)その系を冷却するか、もしくは、(2)その系から良溶媒を蒸発させるか、もしくは、(3)その系にその高分子化合物の非溶媒を添加するかのいずれかの操作、またはこれら(1)~(3)の操作の組合せにより、無定形高分子濃厚相が粒径約1 μm 以下の粒子相となるように高分子濃厚相と高分子希薄相との二相状態に相分離することをいう。高度な結晶性を示す高分子化合物の溶液を相分離させると、しばしば板状の固体相が析出する場合がある。この場合は、温度を高くして固体相の融点以上にすれば、無定形の濃厚相の粒子が製造できる。

超微粒子とは、形状がほぼ真球状であり、平均

法などがある。これらの物理的方法で得られる微粒子の形状は球状でなく、定まっていない。さらに、得られた微粒子の粒径分布の幅は大きい。これらの方法で平均粒径3 μm 以下の微粒子を得るには、長期間の粉碎工程を繰り返さなければならぬ等、極めて困難な点があった。

一方、化学的方法の中心は、乳化重合によるものである。得られた粒子の形状は球形に近い。しかし、この方法を適用できる素材は限られており、また、この方法による粒径制御は難しいなどの欠点があった。

さらに、物理的方法と化学的方法との中間に属する方法として、破碎した粒子を酸、アルカリ等の腐食性試薬で処理する方法がある。この方法でも、物理的方法の欠点である破碎による粒子形状の不均一性、粒径分布の不均一性や、高分子化合物の結晶領域および非晶領域の不均一性などを除くことができず、また、化学的方法の欠点であった粒径制御の困難性は充分に解決されていない。

本発明の目的は、上述のような従来技術の欠点

粒径が1 μm 以下の粒子をさす。真球状とは電子顕微鏡写真で観察される粒子の直径が $\pm 10\%$ 以内の範囲におさまることを言う。

また、本発明方法で使用する高分子化合物は、分子量が1000以上であり、主鎖が主として共有結合からできている化合物であり、炭素原子を主成分とする有機系高分子化合物が主な対象である。

本明細書において粒子径または粒径とは、電子顕微鏡法により測定される粒子径または粒径をさす。もっとも、粒子径が0.1 μm 以下の領域であって、電子顕微鏡法では明瞭に粒径を測定できない場合は、光弾性光散乱法による平均粒径も併用する。また、粒子径の表示は数平均の平均粒子径を意味する。

本発明方法で使用する高分子化合物の良溶媒とは、前記の高分子化合物を20℃において1重量%以上の濃度で溶解させることのできる溶媒をいう。一方、非溶媒とは、20℃において0.01重量%以下の濃度でしか溶解させることのできない

溶媒をいう。

高分子化合物がその良溶媒に溶解している高分子溶液をマイクロ相分離状態に移行させるには、

(1)高分子溶液を徐々に冷却する、(2)高分子溶液から良溶媒を蒸発させる、もしくは(3)高分子化合物の非溶媒を添加する、前記(1)~(3)の3種類のもののいずれかを単独で実施するか、または、これらの(1)~(3)の操作2種または3種を任意に組合せて、一時に同時進行的に実施するか、もしくは、連続的に順次実施すればよい。マイクロ相分離状態としては、高分子濃厚相が粒子となる場合と、高分子稀薄相が粒子となる場合とが存在するが、いずれのマイクロ相分離状態が生起するかは、高分子化合物の種類と濃度、使用する溶媒の種類と濃度、マイクロ相分離させる操作法、温度等の諸条件により変化するので、一概に規定することはできない。しかし、上記の諸条件を適宜選択すれば、個々の場合について、高分子濃厚相が粒子として存在する場合は必ず存在しており、その場合の条件を定めることは可能である。

または、これら(1)~(3)の複数の操作の任意の組合せにより、高分子溶液を、高分子濃厚相が粒子相となるようにマイクロ相分離させると、上述の2次粒子同志が数珠状に連なる現象が発生せずに、平均粒径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高分子超微粒子が製造できることを見い出した。

高分子溶液の粘度を規定する1つの要素は、高分子溶液中の高分子化合物の重合度である。重合度が超微粒子製造の過程でどのように影響するかについての詳細は不明であるが、平均重合度 D_p と 20°C における高分子溶液の粘度 η とが、下記の式(1)を満たす範囲にあることが望ましい。

$$D_p \leq (750 / \log 2) (1 - \log \eta) \quad (1)$$

前記の式(1)で、 η は 20°C における高分子溶液の粘度(cP)であり、 D_p は高分子化合物の平均重合度である。

高分子溶液の粘度が同じである場合には、平均重合度 D_p が低い方が、超微粒子生成の収率が高くなる傾向がある。平均重合度 D_p は500以下

一般に、高分子溶液がマイクロ相分離状態へ移行する過程においては、まず、平均粒径が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ ($200\text{ }\text{\AA}$)の1次粒子が出現する。これら1次粒子は、互いに衝突を繰り返しながら、平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度の2次粒子にまで成長することができる。平均粒径が約 $1\text{ }\mu\text{m}$ に達すると、2次粒子同志の衝突が頻繁となり、粒子は単独で存在するよりも、数珠状に連なり始める。このように2次粒子が連なることによって高分子多孔体が形成される機構は、高分子多孔膜の製法として、すでに利用されているが、2次粒子あるいは、1次粒子を単独に製造する方法については、これまで検討されることがなかった。

本発明者らは、高分子溶液組成とマイクロ相分離状態との相関性について鋭意検討した結果、高分子溶液の粘度が 20°C で 10 cP 以下であるとき、(1)その高分子溶液を冷却する、(2)その高分子溶液から溶媒を蒸発させる、もしくは、(3)その高分子溶液とその高分子化合物の非溶媒とを混合する、これら(1)~(3)の3種の操作のいずれか1つの操作、

であることが望ましい。

高分子溶液の粘度を規定するもう1つの要素は、高分子溶液中の高分子化合物の濃度である。2次粒子が互いに衝突する確率を減らすためには、粒子存在密度を下げるのが有効である。高分子溶液中の高分子化合物濃度が 5.0 重量%以下の場合には、分散粒子の存在確率が急激に高まる。しかし、超微粒子の生成効率(単位溶液中から回収される超微粒子の重量)を高めるためには、前記の濃度が 0.1 重量%以上であることが望ましい。また、当然、前記の濃度の下限値は、マイクロ相分離を生起する濃度以上であることが必要である。

また、分散した粒子の凝集を防ぐためには、非溶媒添加によるマイクロ相分離方法を実施するのが好ましい。さらに高分子溶液中あるいは非溶媒中に界面活性剤を添加するとさらに効果的である。

乾燥状態の単分散超微粒子を得るためには、凍結乾燥法、スプレードライ法、臨界点乾燥法等が有効である。スプレードライ法は、超微粒子分散液中の超微粒子濃度と、スプレーされる液滴の大

きさを調節することにより、単分散超微粒子の大きさから超微粒子が複数凝集した超微粒子凝集体の大きさまでの任意の大きさの乾燥微粒子を得ることができる方法である。ひとつの超微粒子の平均粒径は最高 $1.0 \mu\text{m}$ までであるが、スプレードライ法により平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 程度までの超微粒子凝集体を製造することができる。

本明細書において、粘度、粒径および粒径分布の数値は以下の測定方法によって測定したものである。

(a) 粘度

高分子溶液の粘度測定は、東京計器製造所製 B 型粘度計 B8L 型により、 20°C で行った。

(b) 粒径および粒径分布

走査型電子顕微鏡〔日本電子㈱ JSM-35CP 型〕および透過型電子顕微鏡〔日本電子㈱ JEM-1200EX 型〕により撮影した写真から求めた。粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の領域で、電子顕微鏡法によっては明瞭に粒径を測定できない場合には、光弾性光散乱法（コールター社製サブミクロン粒子ア

ナライザー Model N4）により求めた値を併用した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、どのような高分子化合物であっても、溶媒に溶解させることのできるものであれば、ミクロ相分離状態を生起させることにより、原理的には超微粒子を製造することができる。

また、高分子溶液の粘度、高分子化合物の濃度と重合度、溶媒の種類と濃度、ミクロ相分離の発現方法等を選択することにより、超微粒子の平均粒径、粒径分布を容易に調節することができる。特に真球状に近い粒子で、粒径分布の幅が狭い粒子を製造することができる画期的な方法である。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1.

公知の方法で調製した銅アンモニア溶液中にセ

ルロースリンター（粘度平均分子量 2.4×10^5 ）を 10 重量%の濃度で溶解し、セルロース銅アンモニア溶液原液とした。

この原液を 28% アンモニア水溶液で希釈し、8 重量%、5 重量%、2 重量%、1 重量%、0.5 重量%および 0.1 重量%のセルロース銅アンモニア溶液とした。これらのセルロース銅アンモニア溶液 25 ml を 50 重量%アセトン水溶液 500 ml 中に 20°C で、ピペットにより添加し、ミクロ相分離が生起したことを確認して、ただちに濃硫酸を加えてセルロースの凝固・再生を行ない、東洋 5A の伊紙により粗大な浮遊物を除いた。伊液中の超微粒子を $10,000 \text{ rpm}$ で 30 分間の遠心分離で集め、純水中に再び懸濁させる操作を 5 回繰り返し、超微粒子を水洗した。

各希釈セルロース銅アンモニア溶液より再生されたセルロースの重合度は、5.0 重量%のセルロース銅アンモニア溶液より再生されたセルロース粗大浮遊物を水洗し、乾燥し、カドキセンに溶解した溶液の粘度より求めたセルロースの重合度に

等しいものと考えられる。

表 1

No	高分子化合物の濃度 〔重量%〕	20°C での粘度 η 〔cP〕	重合度 〔-〕	平均粒径 〔 μm 〕
1	0.1	1.1	720	0.6
2	0.5	1.3	#	0.8
3	1.0	4.0	#	0.9
4	2.0	3.8	#	- *1)
5	5.0	3.79	#	- *1)
6	8.0	3200	#	- *1)

*1) セルロースの大部分が粗大浮遊物として回収された。

表 1 に示すように、 20°C における高分子溶液の粘度 η が 10 cP 以下である場合に超微粒子が生成される。

実施例 2.

実施例 1 と同様に調製した 10 重量%のセルロース銅アンモニア溶液を 28% アンモニア水で希釈し、1.2 重量%、2.4 重量%、6.0 重量%の各

表 2

系	高分子化合物の濃度 〔重量%〕	20℃での粘度 〔cP〕	重合度 〔-〕	平均粒径 〔μm〕
1	1.0	3.0	620	0.8
2	1.0	2.6	495	0.6
3	1.0	2.0	360	0.4
4	1.0	1.3	138	0.3
5	1.0	0.9	46	0.1
6	2.0	19.0	570	- *1)
7	2.0	7.0	348	0.8
8	2.0	3.3	227	0.4
9	5.0	17.1	266	- *1)
10	5.0	6.1	155	0.7
11	5.0	3.3	47	0.4

*1) セルロースの大部分が粗大浮遊物として回収された。

稀釈セルロース銅アンモニア溶液とした。これらの稀釈セルロース銅アンモニア溶液100mlに0.5%~5%の過酸化水素水20mlを添加し、セルロースの重合度を下げるとともに、各稀釈セルロース銅アンモニア溶液のセルロース濃度を各々1.0重量%、2.0重量%、5.0重量%とした。室温(20℃~25℃)に1時間以上放置した後、実施例1と同様の方法で50重量%アセトン水溶液中へ添加し、マイクロ相分離後に凝固・再生させて、水洗を行なった。

セルロース重合度は、カドキセン溶液の粘度より求めた。結果を表2に示す。

以下余白

ア水で稀釈し、5重量%の濃度にした。この5重量%溶液をポリエチレン製密閉容器中に室温(5℃~25℃)で保存し、溶液の20℃における粘度が4cPとなったとき、さらに28%アンモニア水で稀釈し、1重量%とした。この1重量%溶液50mlを50重量%アセトン水溶液500ml中にピペットで投入し、マイクロ相分離を生起させ、ただちに炭酸で凝固・再生させ、実施例1と同様に水洗した。この超微粒子の粒径分布をコーンタ社製サブミクロン粒子アナライザーで測定したところ、平均粒径0.3μm、最小粒径0.04μm、最大粒径1.0μmであった。

実施例4.

実施例3で得られた超微粒子の水中への懸濁液の濃度を0.2重量%、0.5重量%、1重量%、3重量%に調整し、ヤマト科学製パルビスミニベッドGA-21型によりスプレードライ法で乾燥した。得られた乾燥粒体は、超微粒子の凝集体であり、平均粒径は1.0μm、1.9μm、2.6μm、4.9μmの順であった。

実施例3.

実施例1と同様にして調製した10重量%のセルロース銅アンモニア溶液原液を28%アンモニア

実施例5.

公知の方法で合成したセルロースジアセテート(置換度2.46)1gをアセトン100gに溶解後、未溶解物をグラスフィルターで除去し、セルロースジアセテートのアセトン均一相溶液(25℃における粘度0.6cP)を調製した。この溶液10mlをメタノール/CaCl₂·2H₂Oの混合液(重量比100:30)100ml中に投入し、マイクロ相分離を生起させ超微粒子を生成させた。実施例1と同様に遠心処理と水への懸濁とを繰り返して水洗を行なった。

得られた超微粒子の平均粒径は約0.9μmであった。

実施例6.

公知の方法で合成したポリアクリロニトリル(重量平均分子量15万)をジメチルホルムアミドに溶解して1重量%均一相溶液とした。この溶液10mlを50重量%ジメチルホルムアミド水溶液100ml中に投入し、マイクロ相分離を生起させポリアクリロニトリル超微粒子を生成させ、実

施例1と同様の方法で水洗した。得られた超微粒子の平均粒径は0.3 μm であった。

特許出願人

旭化成工業株式会社

特許出願代理人

弁理士	青	木	朗
弁理士	西	館	和之
弁理士	森	田	憲一
弁理士	山	口	昭之
弁理士	西	山	雅也

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.